

51

Int. Cl. 2:

F25 J 3/04

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 05 305 A 1

11

# Offenlegungsschrift 26 05 305

21

Aktenzeichen:

P 26 05 305.4

22

Anmeldetag:

11. 2. 76

43

Offenlegungstag:

18. 8. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Gewinnung von Krypton und Xenon

71

Anmelder:

Messer Griesheim GmbH, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Junker, Friedrich, Dipl.-Ing., 6233 Kelkheim; Maetz, August, Dipl.-Ing.,  
6368 Bad Vilbel

DT 26 05 305 A 1

Ansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Krypton und Xenon als Nebenprodukt bei der Luftzerlegung durch Rektifikation in einer Mitteldruck- und in einer Niederdruckkolonne, bei dem ein während des Zerlegungsprozesses anfallendes Krypton und Xenon enthaltendes Produkt in einem mit einigen Rektifizierböden versehenen Gefäß durch Waschen mit einem flüssigen, krypton- und xenonarmen Produkt in ein flüssiges Gemisch mit erhöhtem Gehalt an Krypton und Xenon und in gasförmigen Sauerstoff und ggf. Stickstoff zerlegt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Krypton und Xenon aus einem Teil (11) der Sumpffraktion der Mitteldruckkolonne (1) abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem in einer an den Mittelteil der Niederdruckkolonne angeschlossenen Argonnebenkolonne zusätzlich Argon gewonnen wird, dadurch gekennzeichnet, daß der der Krypton-Xenon-Abtrennung unterworfenen Teil (11) der Sumpffraktion der Mitteldruckkolonne (1) zur Kopfkühlung (5) der Argonnebenkolonne (4) verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wäsche im Gefäß (6) mit einem Produkt erfolgt, das der Mitteldruckkolonne einige Böden oberhalb ihres Sumpfes entnommen wird.

709833/0057  
ORIGINAL INSPECTED

2605305

- 2.

MESSER GRIESHEIM GMBH

Kennwort: Krypton-Xenon-Anreicherung

Erfinder: F. Juncker / A. Maetz

Ordner: D

Verfahren zur Gewinnung von Krypton und Xenon

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Krypton und Xenon als Nebenprodukt bei der Luftzerlegung nach dem Zweisäulenverfahren.

Die Gewinnung von Krypton und Xenon als Nebenprodukt einer nach dem Zweisäulenverfahren betriebenen Luftzerlegungsanlage ist bekannt. Bei diesem Verfahren reichern sich im flüssigen Sauerstoff in der Niederdruckkolonne Krypton und Xenon an. Die bekannten Verfahren, die z. B. beschrieben sind im "Handbuch der Kältetechnik", Bd. 8, Springer Verlag 1957, Seiten 212 bis 216, sind darauf gerichtet, die Anreicherung des Kryptons und Xenons in der Sumpfflüssigkeit der Niederdruckkolonne zu verstärken. Dies erfolgt häufig in besonderen Zerlegungsapparaten, die an die Niederdruckkolonne angeschlossen sind.

Bei allen bekannten Verfahren werden die Edelgase Krypton und Xenon immer aus dem flüssigen Sauerstoff, in welchem sie aufgrund ihres Dampfdruckes beim destillativen Luftzerlegungsverfahren zu finden sind, gewonnen. Durch Waschung des gasförmigen Produktsauerstoffes in der Trennanlage mit flüssigem, edelgasarmen Sauerstoff wird dafür gesorgt, daß Krypton

. 3 .

und Xenon nicht mit dem gasförmigen Produktsauerstoff ungehindert entweichen können, sondern sich im Sumpfbad oder im Sumpferhitzerkreis der Niederdruckkolonne des Luftzerlegungsprozesses, also im flüssigen Sauerstoff, anreichern.

Will man nun flüssigen Sauerstoff in der Luftzerlegungsanlage produzieren, so ist die gleichzeitige Gewinnung von Krypton und Xenon schwierig. Der Sauerstoff kann nicht einfach aus dem Sumpfbad der Kolonne abgezogen werden wie es sich anbietet und sonst üblich ist. Der flüssige Sauerstoff würde das in ihm vorhandene bzw. angereicherte Edelgas mit aus der Anlage nehmen. Man muß den Sauerstoff wie bei den angegebenen Verfahren vorgesehen, von Krypton und Xenon befreien, also als Gas durch einige Waschböden, die eine Edelgassperre darstellen, leiten und dann wieder verflüssigen. Das ist aufwendig. Neben erhöhten Investitionskosten für den Kondensatorverdampfer sowie zusätzlichen Rohrleitungen, Armaturen, Meß- und Regeleinrichtungen und Isolationsraum wird auch zusätzliche Energie benötigt. Dieser zusätzliche Energiebedarf ergibt sich durch den Wärmeumschlag bei etwa - 180° C durch Verdampfung eines Kühlmediums, vorzugsweise Stickstoff, zur Kondensation des Sauerstoffs.

Der Aufwand, der für die Gewinnung von Krypton und Xenon bei gleichzeitiger Flüssig-Sauerstoffproduktion nach den bekannten Verfahren betrieben werden muß, ist insbesondere dann ungerechtfertigt hoch, wenn es sich um eine Anlage handelt, der nur zeitweise ihre Kälteleistung in Form von flüssigem Sauerstoff abverlangt wird, die aber sonst als Flüssigprodukt Stickstoff liefert, bei gleichzeitiger Erzeugung von gasförmigem Sauerstoff.

Ebenso ist es bei Anlagen, die hauptsächlich gasförmige Produkte herstellen und nur je nach Bedarf, unter Hinzunahme von Kälteleistung, sei es die Hinzuschaltung eines Verflüssigungskreislaufes, sei es die Aufnahme von tiefkaltem flüssigem Stickstoff, Flüssigsauerstoff als Produkt liefern müssen.

.4.

Installiert man andererseits bei solchen Anlagen, die flüssigen Sauerstoff nur zeitweise liefern sollen, keine Rückverflüssigungseinrichtung für den gasförmig der Niederdruckkolonne entnommenen Produkt-Sauerstoff, sondern entnimmt man die gewünschte Sauerstoffmenge flüssig dem Sumpf dieser Kolonne unter Verzicht auf eine Edelgasgewinnung, so fallen Krypton und Xenon als Produkt für einen weit längeren Zeitraum aus, als die Abgabe flüssigen Sauerstoffes gerade ausmacht. Nach Beendigung der Produktion flüssigen Sauerstoffs muß erst wieder ein ausreichender Pegel an Edelgasgehalt in der Sumpfflüssigkeit aufgebaut werden, denn das früher für die Edelgasgewinnung gebildete Konzentrat ist ja als flüssiger-Produkt-Sauerstoff abgegeben worden. Nun ist die Krypton-Xenon-Gewinnung gerade bei großen Luftzerlegungsanlagen interessant, bei denen infolge des hohen Luftdurchsatzes die Edelgase in genügend großen, für die weitere Aufbereitung wirtschaftlichen Mengen vorhanden sind. In solchen Anlagen sind aber auch große Flüssigkeitsmengen vorhanden, bei Kolonnendurchmessern von 4 - 5 m allein im Kolonnensumpf 20 m<sup>3</sup> und mehr; wozu noch die Flüssigkeit im Sumpferhitzer und den Rohrleitungen kommt.

Einerseits ist also der tatsächliche Verlust an Krypton und Xenon groß, wenn die Konzentration dieses Bades verschwindet, andererseits dauert es verhältnismäßig lange, bis sie wieder aufgebaut ist.

In Anlagen zur Erzeugung von sogenanntem "unreinen Sauerstoff", wie er z.B. zur Anreicherung von Hochofenwind bei der Verhütung verwendet wird, kann, je nach verwendetem Verfahren, eine Krypton-Xenon-Gewinnung aus dem Sauerstoffprodukt, also auf bekannte Weise, nur mit sehr großem zusätzlichen Aufwand, oder aus wirtschaftlichen Gründen praktisch überhaupt nicht durchgeführt werden. Gerade in solchen Anlagen aber werden sehr große Luftmengen verarbeitet, z.B. 250.000 Nm<sup>3</sup>/h. und mehr, so daß wegen der dabei durchgesetzten relativ großen Edelgasmengen, deren Gewinnung hier besonders wünschenswert wäre.

-4-

.5-

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zu schaffen, welches die Gewinnung der Edelgase Krypton und Xenon als Nebenprodukte eines destillativen Luftzerlegungsprozesses gestattet, dabei aber die geschilderten Schwierigkeiten bei gleichzeitiger Erfüllung der Forderung nach freier und flexibler Betriebsweise in den Hauptprodukten vermeidet. Das Verfahren soll dabei ohne zusätzlichen Sauerstoff-Rückverflüssiger auskommen und darüber hinaus weniger Zeit für die Ansammlung eines zur weiteren Aufbereitung geeigneten Edelgaskonzentrates benötigen.

Es wurde nun gefunden, daß sich dies bei einem Verfahren zur Gewinnung von Krypton und Xenon als Nebenprodukt bei der Luftzerlegung durch Rektifikation in einer Mitteldruck- und in einer Niederdruckkolonne, bei dem ein während des Zerlegungsprozesses anfallendes, Krypton und Xenon enthaltendes Produkt in einem mit einigen Rektifizierböden versehenen Gefäß durch Waschen mit einem flüssigen krypton- und xenonarmen Produkt in ein flüssiges Gemisch mit erhöhtem Gehalt an Krypton und Xenon und in gasförmigen Sauerstoff und ggf. Stickstoff zerlegt wird, erreichen läßt, wenn gemäß der Erfindung das Krypton und Xenon aus einem Teil der Sumpffraktion der Mitteldruckkolonne abgetrennt wird. Besonders vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren dann durchführen, wenn in einer an den Mittelteil der Niederdruckkolonne angeschlossenen Argonnebenkolonne zusätzlich Argon gewonnen wird, indem der der Krypton-Xenon-Anreicherung unterworfenen Teil der Sumpffraktion der Mitteldruckkolonne den Kopf dieser Argonnebenkolonne kühlt.

Als Waschflüssigkeit wird zweckmäßigerweise eine Sumpffraktion der Mitteldruckkolonne verwendet, die wenige Böden oberhalb des Sumpfes entnommen wird und arm an Krypton und Xenon ist.

-5-

709833/0057

-6-  
Der Erfindungsgedanke besteht also im wesentlichen darin, die Edelgasgewinnung soweit wie möglich vom Hauptprozeß zu entkoppeln. Das Edelgaskonzentrat wird nicht wie bisher in einem Endprodukt, nämlich dem Sauerstoff, gebildet und zur weiteren Aufbereitung dort entnommen, sondern die Edelgasabtrennung erfolgt bereits aus einem Zwischenprodukt des Luftzerlegungsprozesses, nämlich aus der Sumpffraktion der Mitteldruckkolonne.

Die Zeichnung veranschaulicht anhand eines Verfahrensschemas ein Ausführungsbeispiel der Erfindung, bei dem in einer Argonnebenkolonne zusätzlich Argon gewonnen wird. Im Schema sind Teile der Luftzerlegungsanlage, die zur Beschreibung der Krypton-Xenonanreicherung nicht wesentlich sind, weggelassen worden. Die Anlage besteht aus der Mitteldruckkolonne 1 und der Niederdruckkolonne 2 einer zweistufigen Luftzerlegungsanlage 4 mit dem Hauptkondensator 3 und einer Argonnebenkolonne 4 mit ihrem Kopfkondensator 5. In dem Gefäß 6 wird das Krypton und Xenon-enthaltende Zwischenprodukt nach seiner Verdampfung im Kopfkondensator 5 gewaschen, um Krypton und Xenon anzureichern. Die Waschböden des Gefäßes 6 haben somit die Funktion einer Edelgassprerre. Sie werden erfindungsgemäß von einem Teil der Sumpffraktion der Mitteldruckkolonne 1 durchströmt. Die Sumpffraktion ist im wesentlichen ein Gemisch aus etwa 40 % Sauerstoff und 60 % Stickstoff mit Gehalten an Argon, Krypton und Xenon. Sie dient zur Kopfkühlung der Argonnebenkolonne 4 in deren Kopfkondensator 5. Die Anlage enthält ferner noch die Tiefkühler 7 und 8, die Rohrleitungen 9 bis 21 und Armaturen 22 bis 26. Die Strömungsrichtungen sind durch Pfeile angegeben.

Die Prozessführung der Luftzerlegung zeigt das klassische Zwei-Säulen-Verfahren mit Argonnebenkolonne. Der Rohsauerstoff wird hier jedoch in zwei Strömen über die Leitungen 10 und 11 dem Unterteil der Mitteldruckkolonne entnommen.

Leitung 10 führt einen krypton-xenonarmen, Leitung 11 einen krypton-xenonhaltigen Rohsauerstoff. Zwischen den beiden Entnahmestellen liegen in der Kolonne 1 einige Böden, auf denen die über Leitung 9 einkommende und durch die Böden aufsteigende Luft vom Krypton und Xenon befreit wird. Das Rücklaufverhältnis F/D beträgt in diesem Kolonnenabschnitt je nach der weiteren Prozessführung etwa 0,16-0,22. Es findet hier also keine Stickstoff-Sauerstoff-Trennung statt. Der Trennfaktor für das schwerer siedende Krypton ist gegenüber dem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch dabei so groß, daß wenige Böden zur Gewinnung eines genügend kryptonarmen Rohsauerstoffes in Leitung 10 ausreichen. (Für Xenon ist der Trennfaktor wegen des kleineren Dampfdruckes noch größer.) Der edelgashaltige Rohsauerstoff strömt, nach Tiefkühlung im Wärmeaustauscher 7 und Entspannung im Expansionsventil 22, zur Verdampfung in den Kopfkondensator 5 der Argonnebenkolonne 4. Als Gas passiert er die Sperrböden des Gefäßes 6, auf die krypton-xenonärmer Rohsauerstoff nach Tiefkühlung im Tiefkühler und Entspannung im Ventil 25 aufgegossen wird, und gelangt dann durch Leitung 14 an der üblichen Stelle in die Niederdruckkolonne 2. Beim Durchströmen der Sperrböden des Gefäßes 6 wird dem verdampften Rohsauerstoff das Krypton und das Xenon entzogen, welches sich im Verdampferkreis des Kopfkondensators 5 anreichert. Von dem krypton-xenonarmen Rohsauerstoff wird nur ein Teil auf die Sperrböden geführt. Die Hauptmenge dieses Stromes wird über Leitung 12, nach Entspannung im Ventil 23 direkt an der üblichen Stelle in die Niederdruckkolonne 2 geführt. Auf die Sperrböden des Gefäßes 6 wird soviel Flüssigkeit aufgeschüttet, daß sich ein Rücklaufverhältnis F/D von ungefähr 0,17 - 0,2 einstellt.

Der Trennfaktor für Krypton und Xenon ist in diesem Fall genügend groß, so daß man mit wenigen Böden auskommt. Die Summe der Mengenströme, die durch die Ventile 22 und 25 zur Verdampfung zum Kopfkondensator 5 geleitet werden, ist um



- 8 -

die durch die Leitungen 16 und 17 entnommenen edelgasangereicherten Rohsauerstoffmengen größer als derjenige Rohsauerstoffanteil, der üblicherweise zur Kopfkühlung der Argonnebenkolonne 4 in deren Kopfkühler verdampft. Über Leitung 16 wird die mit Krypton und Xenon angereicherte Flüssigkeit zur weiteren Aufbereitung geführt. Wie diese Aufbereitung durchgeführt wird, wird hier nicht beschrieben, da dies über den Rahmen der Erfindung hinaus ginge.

Leitung 17 und Ventil 26 bilden eine Möglichkeit, wählbare Konzentrat- oder Spülmengen aus dem Verdampferkreis zusätzlich abzuführen und zur Niederdruckkolonne 2 zu führen. Man kann unter Zuhilfenahme der Leitung 17 die weitere Edelgasaufbereitung unterbrechen und dennoch alle hier gezeigten Verfahrensschritte störungsfrei weiterführen. In diesem Falle würde eine der normalen Entnahmemenge in Leitung 16 äquivalente Flüssigkeitsmenge zusätzlich durch Leitung 17 zur Niederdruckkolonne geleitet werden.

Die Argonnebenkolonne ist 4 ist in üblicher Weise durch die Leitungen 19 und 20 an die Niederdruckkolonne 2 angeschlossen. Das Argonprodukt wird durch die Leitung 15 abgezogen. Die Tiefkühlung und Entspannung der Kopffraktion der Mitteldruckkolonne 1 erfolgt im Tiefkühler 8 und im Ventil 24. Durch Leitung 21 wird flüssiger Sauerstoff aus dem Sumpf der Niederdruckkolonne 2 als Produkt abgezogen.

Wie weit die Eindickung im Verdampferkreis des Kopfkondensators 5 geführt werden darf, wird vom Kohlenwasserstoffpegel bestimmt. Analog zu den bekannten Verfahren reichern sich diese für eine Luftzerlegungsanlage gefährlichen Stoffe zusammen mit dem Krypton und Xenon an, denn ihre Dampfdrücke sind auch kleiner als der des Sauerstoffes. Die Beherrschung des Kohlenwasserstoffgehaltes geschieht in der üblichen Weise durch Beobachtung der Konzentrationen, durch Adsorption und durch Spülung und durch angemessene Einstellung der Mengen in den Leitungen 13, 16 und 17. Einzelheiten bezüglich Adsorption

- 9 -

usw. sind hier, da sie wie sonst z.B. im Sumpferhitzerkreis der Niederdruckkolonne ausgeführt werden können, nicht beschrieben. Der Konzentrierungsprozeß für das Krypton und das Xenon und damit auch für die Kohlenwasserstoffe wird, wie schon erwähnt, mit der Menge der Waschflüssigkeit auf den Böden 6 und <sup>den</sup> in den Leitungen 16 und 17 dem Verdampferkreis entnommenen Flüssigkeitsmengen gesteuert.

Das Volumen der im Verdampferkreis des Kopfkondensators 5 vorhandenen Flüssigkeit beträgt, mit eingebauten Adsorbern, Umwälzpumpe und Rohrleitungen zum Auffangen der Kohlenwasserstoffe, etwa 1/4 des üblicherweise im Sumpferhitzerkreislauf einer Niederdruckkolonne vorhandenen Sauerstoffbades. Die Ansammlung einer für die weitere Aufbereitung geeigneten Krypton-Xenon-Konzentration benötigt bei gleicher Luftzerlegungsanlagengröße, also erfindungsgemäß, nur ungefähr 1/4 der Zeit, die nach den bekannten Verfahren dafür erforderlich ist.

709833/0057

10  
Leerseite

2605305

Nummer:

26 05 305

Int. Cl.2:

F 25 J 3/04

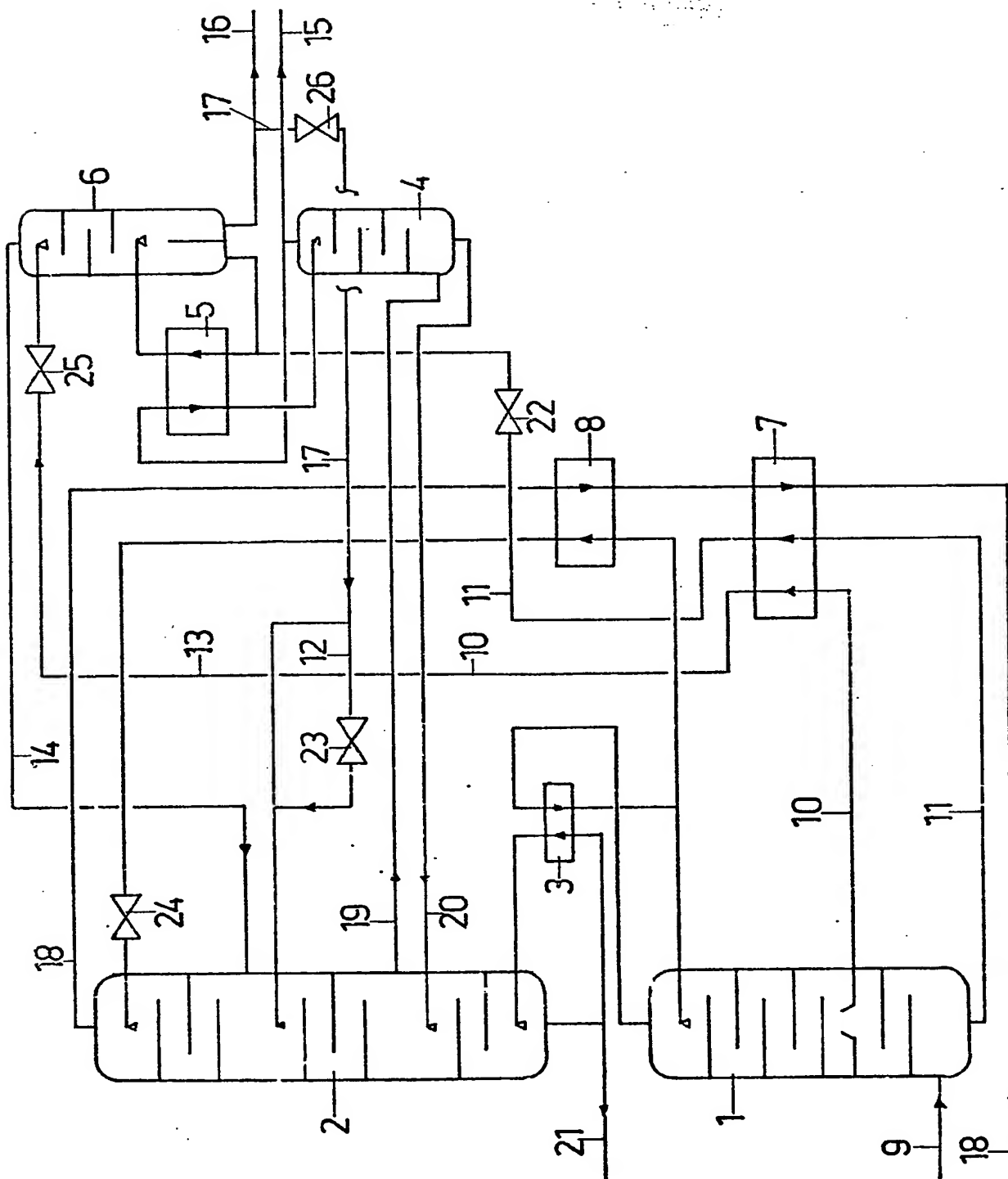
Anmeldetag:

11. Februar 1976

Offenlegungstag:

18. August 1977

-AA-



709833/0057